

## Family list

\*16 family members for: JP62219475

Derived from 10 applications

Back to JP62219475

- 1 **SECONDARY LITHIUM BATTERY**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHIN-ICHI (JP); ARAKAWA MASAYASU (JP); (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+12)  
**Publication info:** CA1290010 C - 1991-10-01  
**Applicant:** TOBISHIMA SHIN ICHI (JP)
- 2 **LITHIUM-SEKUNDAERBATTERIE**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHIN-ICHI (JP); HIRAI TOSHIRO (JP); (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+13)  
**Publication info:** DE3637146 A1 - 1987-05-07  
DE3637146 C2 - 1989-10-19  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE (JP)
- 3 **BATTERIE RECHARGEABLE**  
**Inventor:**  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+11)  
**Publication info:** DE3645116 C2 - 1991-02-28  
**Applicant:**
- 4 **BATTERIE RECHARGEABLE**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHIN-ICHI; ARAKAWA MASAYASU; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** FR2589631 A1 - 1987-05-07  
FR2589631 B1 - 1991-05-17  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE (JP)
- 5 **LITHIUM SECONDARY CELL**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHINICHI; HIRAI TOSHIRO; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** JP1790731C C - 1993-09-29  
JP5001595B B - 1993-01-08  
JP62105375 A - 1987-05-15  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
- 6 **ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHINICHI; ARAKAWA MASAYASU; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** JP2552652B2 B2 - 1996-11-13  
JP62222577 A - 1987-09-30  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
- 7 **LITHIUM SECONDARY BATTERY**  
**Inventor:** ARAKAWA MASAYASU; TOBISHIMA SHINICHI; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** JP8031338B B - 1996-03-27  
JP62222575 A - 1987-09-30  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
- 8 **SECONDARY CELL OF LITHIUM**  
**Inventor:** ARAKAWA MASAYASU; TOBISHIMA SHINICHI; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** JP62219475 A - 1987-09-26  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
- 9 **LITHIUM SECONDARY BATTERY**  
**Inventor:** ARAKAWA MASAYASU; TOBISHIMA SHINICHI; (+2)  
**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1  
**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)  
**Publication info:** JP62222576 A - 1987-09-30  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
- 10 **Secondary lithium battery**  
**Inventor:** TOBISHIMA SHIN-ICHI (JP); ARAKAWA  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE (JP)

MASAYASU (JP); (+2)

**EC:** H01M4/48; H01M10/40E1

**IPC:** H01M4/48; H01M10/40; H01M4/58 (+8)

**Publication info:** US4737424 A - 1988-04-12

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-219475

(43)Date of publication of application : 26.09.1987

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 61-063018

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 20.03.1986

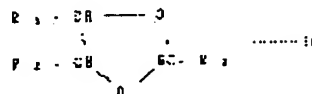
(72)Inventor : ARAKAWA MASAYASU  
TOBISHIMA SHINICHI  
HIRAI TOSHIRO  
YAMAKI JUNICHI

## (54) SECONDARY CELL OF LITHIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To heighten electric conductivity and charge/discharge efficiency, by using an electrolytic solution made of a solvent comprising ethylene carbonate and at least one of a 1,3-dioxolan and derivatives of the 1,3-dioxolan at a prescribed volume ratio in mixing, and by controlling the quantities of water and impurities.

CONSTITUTION: A lithium salt is dissolved in an organic solvent to make an electrolytic solution. the solvent is a mixed solvent comprising ethylene carbonate and 40~90% by volume of at least one of a 1,3-dioxolan represented by a formula and derivatives of the 1,3-dioxolan. For example, the derivatives of the 1,3-dioxolan are 2-methyl-1,3-dioxolan and 4-methyl-1,3-dioxolan. The water content and non-water impurity content of the electrolytic solution are not more than 110ppm and 1,000ppm, respectively.



(ただし、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> は鎖長が1~4のアルキル基及び水素よりなる群から選択された一連の基である)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-219475

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A-8424-5H

Z-8424-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池

⑰ 特 願 昭61-63018

⑱ 出 願 昭61(1986)3月20日

⑲ 発 明 者 荒 川 正 泰 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑲ 発 明 者 薦 島 真 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑲ 発 明 者 平 井 敏 郎 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑲ 発 明 者 山 木 準 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

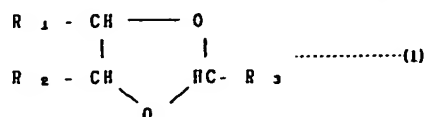
明細書

発明の名称

リチウム二次電池

特許請求の範囲

(1) 負極活物質はリチウム或いはリチウムイオンを放電可能にするリチウム合金であり、正極活物質はリチウムイオンと電気化学的に可逆反応を行う物質であり、電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものであるリチウム二次電池において、前記電解液の有機溶媒はエチレンカーボネートと、下記の式(1)に示す一般構造式を有する1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキソランの誘導体から成る群より選択された一種以上との体積混合比40~90%の混合溶媒であり、前記電解液の含水量が110 ppm 以下、水以外の不純物が1000ppm 以下であることを特徴とするリチウム二次電池。



(ただし、 $R_1 \sim R_3$  は炭素数が1~4のアルキル基及び水素から成る群より選択された一種以上である)

(2) 前記電解液は、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$  および  $LiSbF_6$  より成る群より選択された一種以上のリチウム塩を0.5~2.0 モル/l 溶解したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項によるリチウム二次電池。

(3) 前記正極活物質は  $V_2O_5$  単独又は  $V_2O_5$  に  $P_2O_5$ 、 $FeO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$  及び  $TiO_2$  の一種以上を添加した非晶質材料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項によるリチウム二次電池。

発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はリチウム二次電池、さらに詳細には良

好な電解液を有するリチウム二次電池に関するものである。

#### (発明の背景)

リチウム電池は標準単極電位が高く、標準水素電極基準で $-3.03V$ であり還元力が極めて強く、また原子量が $6.941$ と小さいため、重量あたりの容量密度は $3.86Ah/g$ と大きい。このためリチウムを負極活物質として用いる電池(以下リチウム電池と称する)は小型・高エネルギー密度を有する電池として研究されており、すでに二酸化マンガン、フッ化黒鉛などを正極活物質として用いる電池が市販されている。しかし、これらの市販のリチウム電池は一次電池であり、実用に供する充放電可能なリチウム二次電池は実現されていないのが現状である。リチウム電池が高エネルギー密度という放電特性の利点を生かしながら、充電も可能となれば、従来の電池系に比較して、極めて特性が優れた電池が実現することになり、携帯用電子機器などの産業界に与える効果は高い。

ム電池に用いた場合、充放電利用率が低いという欠点があった。

またエチレンカーボネートを溶媒に使用した電解液は、たとえば $1.0M LiClO_4$ を用いた場合、 $8.6 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ の1,3-ジオキソラン系より8.6倍高い導電率を示すものの、リチウムの充放電効率は相対的に低いという欠点を有する(Electrochimica Acta, 第29巻、267~271頁(1984))。

すなわち、現在まで導電率も高く、かつリチウムの充放電効率の高いリチウム二次電池用電解液は実現していない。

#### (発明の概要)

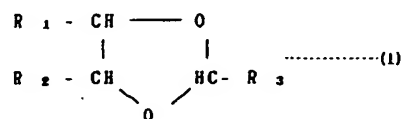
本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は導電率が高く、かつリチウムの充放電特性の優れたリチウム二次電池を提供することにある。

したがって本発明によるリチウム二次電池は、負極活物質はリチウムあるいはリチウムイオンを

リチウム電池を二次化するためには、正極活物質の選択、電池構成法など、多くの解決すべき問題がある。特に、電解液の選択は重要な課題である。常温作動型のリチウム二次電池には非水電解液を使用することが実用の見地より望ましいが、電解液の導電率は従来の電池系に用いられる水溶液系よりも1桁も2桁も低いという欠点があった。このため電池の放電利用率向上のためには電解液の導電率向上は不可欠である。同時に二次電池に適用するためには、非水電解液中におけるリチウムの充放電効率が高いことが要求されるのは当然である。すなわち、リチウム二次電池に用いる電解液は、①高い導電率を有すること、②高いリチウム充放電効率を有することの二点を同時に充足する必要がある。

リチウムの充放電効率の高い電解液としては、 $LiClO_4$ -1,3-ジオキソラン系電解液が提案されている(米国特許第4086403号明細書参照)。しかしながらこの電解液の導電率は低く( $1.0M LiClO_4$ で $1.0 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ 、 $25^\circ C$ )、リチウ

放電可能にするリチウム合金であり、正極活物質はリチウムイオンと電気化学的に可逆反応を行う物質であり、電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものであるリチウム二次電池において、前記電解液の有機溶媒はエチレンカーボネートと下記の式(1)に示す一般構造式を有する1,3-ジオキソランおよび1,3-ジオキソランの誘導体から成る群より選択された一種以上との体積混合比40~90%の混合溶媒であり、前記電解液の含水量が110ppm以下、水以外の不純物が1000ppm以下であることを特徴としている。



(ただし、 $R_1 \sim R_3$ は炭素数が1~4のアルキル基及び水素より成る群から選択された一種以上である)

本発明によれば、リチウム二次電池の電解液と

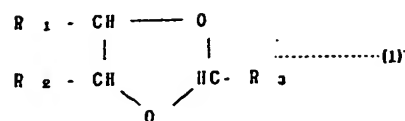
して、エチレンカーボネートと、1,3-ジオキソランおよび1,3-ジオキソラン誘導体の一種以上との体積混合比が40~90%の混合溶媒を用いるとともに、水および水以外の不純物量を制御することを最も主要な要旨とし、これによって高い導電率と充放電効率を有するリチウム二次電池を実現するものである。

#### (発明の具体的説明)

本発明を更に詳しく説明する。

リチウム二次電池は、負極活物質がリチウムあるいはリチウムイオンを放電可能にするリチウム合金であり、正極活物質がリチウムイオンと電気化学的に可逆反応を行う物質であり、電解液がリチウム塩を有機溶媒に溶解させた電池であるが、本発明のよれば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した電解液の有機溶媒として、エチレンカーボネートと下記の式(I)で示される1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキソランの誘導体から成る群より選択された一種以上を体積混合比で40~90%混合し

た混合溶媒を用いている。



(ただし、 $R_1 \sim R_3$  は炭素数が1~4のアルキル基および水素から成る群より選択された一種以上である)

リチウム二次電池に用いる電解液の導電率およびLiの充放電効率を上昇させるためには、Liから溶媒への電子移動反応性が低い溶媒を選択することや、溶媒系中のLi塩が解離しやすく、かつ $Li^+$ イオンの移動性が大きいことが必要であると考えられる。エチレンカーボネートは、高誘電率(比誘電率89.1、40℃)であるが、その融点は約36℃であり、常温では単独では使用しにくい欠点を有しているとともに、その粘度は高い(1.9cP、40℃)という欠点もあった。このようなエチレンカーボネートの利点を損なうことなく、欠点を補う

ために、本発明にあっては1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキソラン誘導体より成る群から選択された一種以上を混合しているのである。

1,3-ジオキソラン誘導体としては、上記式(I)に示した一般構造式を有する化合物である。前記式(I)中、 $R_1 \sim R_3$  は水素、炭素数1~4のアルキル基より選択された一種以上であるが、上記アルキル基の炭素数が5を超えると、導電率が悪くなり、また粘度が高くなって、電解液として好ましくなくなるからである。

また、 $R_1 \sim R_3$  が全て水素のときは、1,3-ジオキソランである。

具体的な1,3-ジオキソランの誘導体としては、たとえば、2-メチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、2,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、2-エチル-1,3-ジオキソラン、4-エチル-1,3-ジオキソラン、2,4-ジエチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-4-エチル-1,3-ジオキソランなどの一種以上であることができる。

エチレンカーボネートと1,3-ジオキソランないし1,3-ジオキソランの誘導体の体積混合比は、40~90%、好ましくは60~70%であるが、エチレンカーボネートへの1,3-ジオキソランないし1,3-ジオキソラン誘導体の体積混合比が40%未満であると、エチレンカーボネート単独系とあまり変化がなく、一方90%を超えると1,3-ジオキソランないし1,3-ジオキソランの誘導体単独系に近くなり、いずれも充放電効率および導電率の改善が充分ではなくなるからである。

前述の混合溶媒に溶解されるリチウム塩は、本発明において基本的に限定されるものではない。たとえば $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiSbF_6$ などの一種以上を有効に用いることができる。

このようなリチウム塩は、前記混合溶媒に0.5~2.0モル/l (M) 添加するのがよい。この範囲を逸脱すると、導電率が低下するのみならず、リチウムの充放電効率も著しく低下する虞があるからである。

本発明において使用される電解液の有機溶媒は前述のようにエチレンカーボネートと1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキソラン誘導体の一種以上との混合溶媒を主成分としている。

このような混合溶媒に対し、溶質の溶解度を向上させるためなどの理由より、全電解液量に対する体積混合比が50%未満（すなわち上記混合溶媒の体積混合比は50%以上）の添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、たとえばヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジグライム、トリグタイム、テトラグライム、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテロラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジエトキシエタンなどより選択された一種以上の化合物を用いることができる。このような添加剤を50%以上添加すると、上記添加剤が主成分になってしまい、混合溶媒としての特性を発揮しにくくなる虞がある。

このような電解液の含水量は、後述の実施例1

また、同様に本発明において用いられる正極活物質も基本的に限定されず、従来のリチウム二次電池に用いられている正極活物質、すなわちリチウムイオンと電気化学的に可逆反応を行う物質であることができる。

このような正極活物質のうち、本発明におけるリチウム二次電池においては、 $V_2O_5$ などのバナジウム酸化物を主成分とする非晶質材料、たとえば $V_2O_5$ 単独、 $V_2O_5$ に $P_2O_5$ 、 $TeO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $TiO_2$ などの一種以上を添加した材料が特に好ましいが、上述のようにこれに限定されるものではなく、無機あるいは有機の正極活物質が有効に用いられる。

前述の $V_2O_5$ などを主成分とし、 $P_2O_5$ などを添加した非晶質材料は、 $V_2O_5$ と混合する成分、たとえば $P_2O_5$ を混合後、溶融急冷することによりえることができる。

以下実施例について説明する。

および第1表より明らかなように少ない程良好な充放電効率を示すことが明らかになった。すなわち、本発明によるエチレンカーボネートと1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキソラン誘導体の一種以上との混合溶媒を用いる場合、含水量は110 ppm以下、好ましくは50 ppm以下であるのがよい。含水量が110 ppmを超えると、充放電効率が著しく低下するからである。

また、同様に後述の実施例1および第1表より明らかなように、水以外の不純物の含有量も少ない方が良好な充放電効率を得られる。すなわち、前記水以外の不純物含有量は1000 ppm以下、好ましくは350 ppm以下である。前記不純物の含有量が1000 ppmを超えると、充放電効率を著しく損なうからである。

本発明によるリチウム二次電池に用いる負極活物質は基本的に限定されるものではなく、従来のリチウム電池に用いられている負極活物質、すなわちリチウムあるいはリチウムイオンを放電可能にするリチウム合金を用いることができる。

#### 実施例1

1.5 M LiAsF<sub>6</sub> - エチレンカーボネート/2-メチル-1,3-ジオキソラン（体積混合比2/3）中の不純物をコントロールした電解液を作製して、以下に述べるようなリチウム二次電池を作製した。

正極には、活物質として95 mol %  $V_2O_5$  - 5 mol %  $P_2O_5$  の組成よりなる非晶質 $V_2O_5$ を70重量%、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%、バインダとしてテフロン5重量%の混合比で作製した正極合剤ペレット（16 mm φ）を用い、負極としては金属リチウム（17 mm φ、15 mAh）を用い、さらにセパレータとして微孔性ポリプロピレンシートを用いて、コイン型リチウム電池を製造した。

このリチウム電池を室温中、1 mAの電流値、2 ~ 3.5 Vの電圧範囲で充放電試験を行ない、電解液の充放電特性を評価した。

結果を第1図に示す。この第1図より明らかなように、放電に関与できる過剰のリチウムが負極



側において消費され、充放電効率 $E$ に応じて徐々に放電容量が減少していくことになる。すなわち、 $E$ を負極の充放電効率、 $C_n$ を第 $n$ 回の放電容量とすると、

$$C_n = E \times C_{n-1}$$

が成立し、これより、

$$\ln C_n = (n-1) \ln E + \ln C_1$$

なる関係が求まり、充放電効率を算出することができる。

上記エチレンカーボネート：2-メチル-1,3-ジオキソラン=2：3の混合溶媒を用いた電解液中の水および不純物の量を変化させて、上記の式により充放電効率を算出した結果を下記の第1表に示す。

第1表において、電解液1および電解液3、電解液4を比較すると、電解液の含水量がすくない程、 $E$ の値は高くなることがわかる。また、第1表の電解液2と電解液4を比較すると、水以外の不純物の含有量が少なくなると $E$ の値は高くなることがわかった。

#### 実施例2

電解液として1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-エチレンカーボネート/2-メチル-1,3-ジオキソラン（体積混同比2/3）を用いた。この電解液の導電率（K）を第2図に示す。エチレンカーボネートと2-メチル-1,3-ジオキソランを混合することによって、単独溶媒系電解液より高い誘電率を示すことがわかった。たとえば25℃において、本発明による上記電解液は、エチレンカーボネートおよび2-メチル-1,3-ジオキソラン単独溶媒系電解液に対し、それぞれ1.5倍および3.4倍の導電率 $9.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ が得られた。また、1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-エチレンカーボネートは20℃以下では固化しはじめ、電解液として使用できないが、第2図に示すように上記電解液は低温で高い導電率を示すという利点がある。

#### 実施例3

この第1表より水およびその他の不純物を除去することによって、充放電効率は大幅に向上することが明らかになった。これによれば、電解液の含水量は、110 ppm以下、好ましくは50 ppm以下で、水以外の不純物が1000 ppm以下、好ましくは350 ppm以下であるときには、特に高い充放電効率を得られることがわかった。

以下に示す実施例においては、特に断らないときには、上記電解液4に極めて近い組成のものが電解液として使用している。

第1表  
(1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-EC/2 MeDOL (2/3)系でのLi負極充放電効率)

電解液	不純物 ppm		充放電効率 (%)	$\frac{1}{E} \div \frac{1}{E_{\text{電解液4}}} = \frac{E_{\text{電解液4}}}{E}$ : 充放電効率を100で除した値
	水	その他		
電解液1	800	27000	90.5	10.5
電解液2	110	900	92.9	14.1
電解液3	35	350	94.3	17.5
電解液4	30	150	95.7	23.2

EC：エチレンカーボネート  
2 MeDOL：2-メチル-1,3-ジオキソラン

電解液として、1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-エチレンカーボネート/2-メチル-1,3-ジオキソラン（体積混同比2/3）を用いて、リチウムの充放電効率を測定した。充放電効率（ $E_a$ ）は作用極に白金極を対極にリチウムを、参照電極としてリチウムを用いた電池を組み、以下のように測定した。測定は、まず、0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で80分間、白金極上にリチウムを析出させた後（2.4C/cm<sup>2</sup>）、この析出させたリチウムの一部（0.6C/cm<sup>2</sup>）をLi<sup>+</sup>イオンとして放電し、再びさらに0.6C/cm<sup>2</sup>の容量で放電するサイクル試験を繰り返した。

充放電効率（ $E_a$ ）は、白金極の電位の変化より求め、見掛け上100%の効率を示すサイクル数を $n$ とすると、下記の式（1）より、前記 $E_a$ を求めることができる。

$$E_a = \left[ \frac{0.6 - \frac{2.4 - 0.6}{n}}{0.6} \right] \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

第2表

試料No.	電解液	充放電効率 (%)
A	1.5 M LiAsF <sub>6</sub> - EC/2 MeDOL (3/7)	95.2
B	1.5 M LiAsF <sub>6</sub> - EC	90.2
C	1.5 M LiAsF <sub>6</sub> - EC/DOL (2/3)	93.2
D	1.5 M LiAsF <sub>6</sub> - EC/4MeDOL (2/3C)	94.0

ただしEC: エチレンカーボネイト、2MeDOL: 2-メチル-1,3-ジオキソラン、DOL: 1,3-ジオキソラン、4MeDOL: 4-メチル-1,3-ジオキソラン。

結果を第2表に示す。エチレンカーボネイト/2-メチル-1,3-ジオキソラン混合系(第2表(A))はエチレンカーボネイト(第2表(B))単独より高いリチウムの充放電効率を示すことがわかった。

## 実施例4

電解液として、1.5 M LiAsF<sub>6</sub> をエチレンカーボネイトと1,3-ジオキソランの体積混合比が2:3の混合溶液に溶解させたものを用いた以外は、実施例3と同様にしてリチウムの充放電効率(Ea)を測定した。結果を第2表に示す。エチレンカーボネイト/1,3-ジオキソラン混合系(第2表(C))はエチレンカーボネイト(第2表(B))単独より高いリチウムの充放電効率を示すことがわかった。

本発明による上記電解液の25℃における導電率は $13.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、エチレンカーボネイトおよび1,3-ジオキソラン単独より、それぞれ2.2倍および1.6倍高い値であった。

セチレンブラックを25重量%、バインダとしてテフロン5重量%の混合比で作製した正極合剤ペレット(16mmφ)を用い、負極としては金属リチウム(16mmφ、90mAh)を用い、更にセパレータとして微孔性ポリプロピレンシートを用いて、コイン型リチウム電池(23mmφ、厚さ2mm)を製造した。

室温中、充電電流1mA/cm<sup>2</sup>、放電電流3mA/cm<sup>2</sup>、2~3.5Vの電圧範囲で充放電試験を行い電池特性を評価した。結果を第3図に示す。

リチウム二次電池用電解液として優れた特性を示すことが報告されている(米国特許第4118550号)1.5 M LiAsF<sub>6</sub>/2-メチルテトラヒドロフランを電解液として用いて同様の電池を作製した結果も、本発明の高価を示すために参考として示してある。

エチレンカーボネイト/2-メチル-1,3-ジオキソラン混合系の場合、2-メチルテトラヒドロフラン系に比べて、各サイクル毎の放電容量が大きく、良好なサイクル特性を示していることが

## 実施例5

電解液として1.5 M LiAsF<sub>6</sub> - エチレンカーボネイト/2-メチル-1,3-ジオキソラン(体積混合比2/3)を用い、正極には、活物質として95mol%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 5mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成よりなる非晶質V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を70重量%、導電剤としてア

わかった。

## 実施例6

負極として200mAhの金属リチウムを用いた以外は、実施例5と同様にして、リチウム<sub>2</sub>O/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池を作製した。この電池を25℃において、放電電流密度が0.5~6mA/cm<sup>2</sup>の範囲で放電試験を行った。この試験による放電電圧が2VになるまでのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>重量当たりの放電容量と放電電流密度の関係を第4図に示す。第4図には、本発明の効果を示すための比較例として、1.5 M LiAsF<sub>6</sub> - MeTHFを電解液に用いた場合の結果も示してある。第4図よりわかるように、本発明による混合溶媒系電解液を用いることによって電池の取得電流値は向上している。

## 実施例7

電解液として、1.5 M LiAsF<sub>6</sub> をエチレンカーボネイトと4-メチル-1,3-ジオキソランの体積混合比が2:3の混合溶液に溶解させたものを

用いた以外は、実施例3と同様にしてリチウムの充放電効率を測定した。結果を第2表に示す。

エチレンカーボネイト/4-メチル-1,3-ジオキソラン混合系(第2表(D))はエチレンカーボネイト(第2表(B))単独より高いリチウムの充放電効率を示すことがわかった。

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明によるリチウム二次電池によれば、充放電容量が大きく、かつ優れたサイクル寿命を示す小型で、高エネルギー密度電池であり、種々の分野で広く利用できるという利点がある。

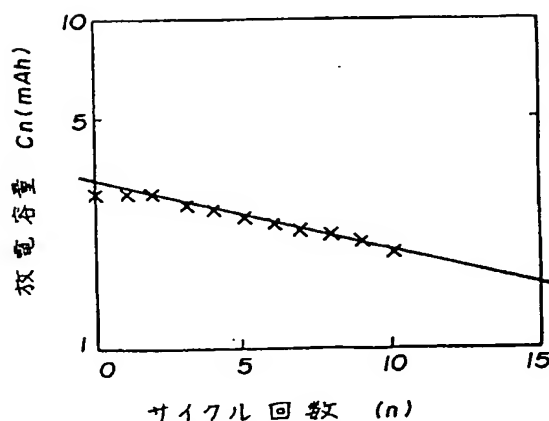
#### 図面の簡単な説明

第1図は1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-エチレンカーボネイト/2-メチル-1,3-ジオキソラン(2/3)系での15mAh Liを用いた電池の1mA、2~3.5V範囲のサイクル試験の放電容量の変化を示した図、第2図は1.5 M LiAsF<sub>6</sub>-エチレンカーボネイト

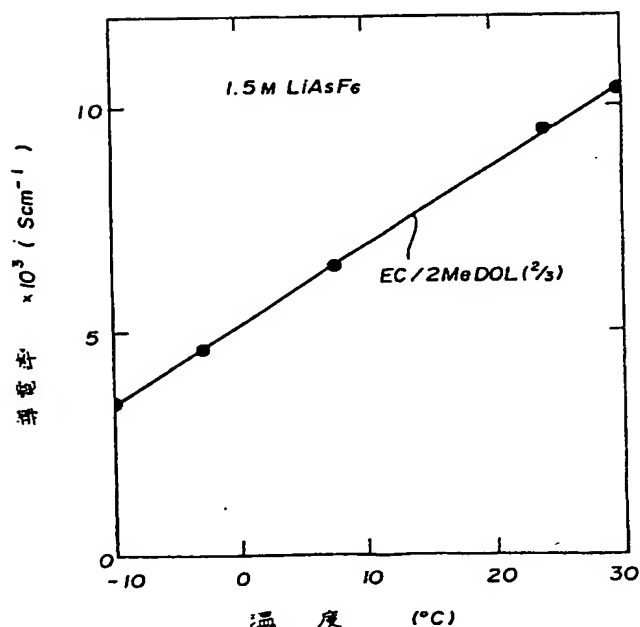
/2-メチル-1,3-ジオキソランの導電率と温度の関係を示した図、第3図は2~3.5Vの範囲でLi/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池の充放電試験を行った際の電池の容量と充放電サイクル数の関係を示した図、第4図はLi/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池の2V終止電圧の放電容量と放電電流密度の関係を示した図である。

出願人代理人 雨宮正季

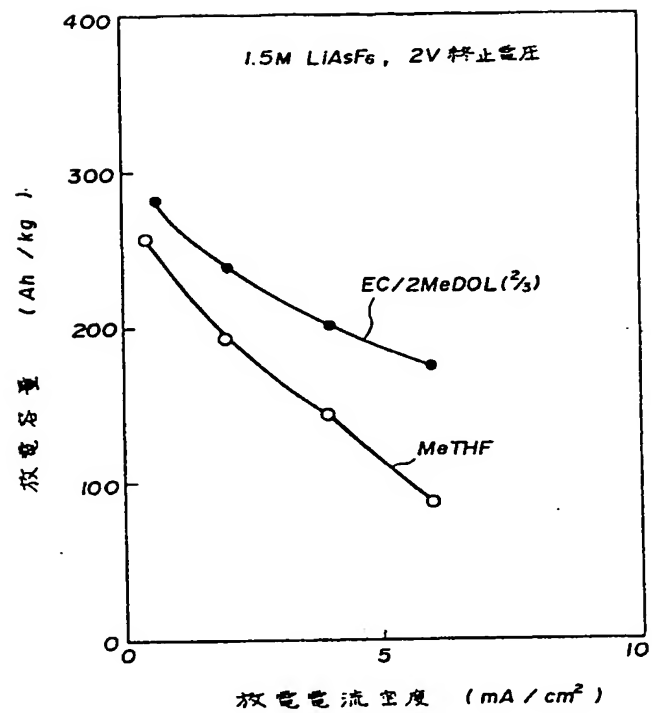
第1図



第2図



第 4 図



第 3 図

